

高分子化合物の双極子モーメントに関する研究

III. *p*-メトキシトルエン, *p*-ブロモエチルベンゼン および *p*-ブロモトルエンの双極子モーメント

佐藤 真理・山口 則子・島 美喜子

(Received January 10, 1986)

I. 序 論

高分子化合物の双極子モーメントと conformation の関係を論ずるには、双極子モーメント比 $D_r = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ の値が多く用いられる。ここで、 $\langle \mu^2 \rangle$ は高分子化合物について測定した構造単位当りの自乗平均双極子モーメント、 μ_0 は構造単位に相当する低分子化合物の双極子モーメントである。 D_r は高分子化合物の自乗平均鎖両端間距離に関する特性比 $C_r = \langle r_0^2 \rangle / nl^2$ に対応する値となる。 C_r において $\langle r_0^2 \rangle$ は非摂動状態での自乗平均鎖両端間距離、 l および n はそれぞれ結合の長さおよび数である。

我々は先にポリ-*p*-メトキシスチレン (PMeOSt), ポリ-*p*-クロロスチレン (PClSt), ポリ-*p*-ブロモスチレン (PBrSt), ポリ-2-ビニルピリジン (P2VP) 等の高分子化合物の溶液中における双極子モーメント $\langle \mu^2 \rangle$ の測定を行ない、 $\langle \mu^2 \rangle$ と conformation, $\langle \mu^2 \rangle$ に対する溶媒効果, 温度の影響などの検討¹⁾を行なってきた。双極子モーメント比 D_r を算出する際、低分子化合物の双極子モーメント μ_0 の溶媒および温度依存性は小さく、無視し得るものとして一定値が用いられる場合が多いが^{2,3)}、双極子モーメントの測定精度が向上すれば、考慮しなければならない問題であろうと思われる。

本研究では、PMeOSt および PBrSt それぞれの構造単位に相当する低分子化合物として、*p*-メトキシトルエン, および *p*-ブロモエチルベンゼン, *p*-ブロモトルエンを選び、これらの低分子化合物の双極子モーメント μ_0 を2種類の無極性溶媒, ベンゼンおよびジオキサンを用い、25~55°C の温度範囲で測定し、 μ_0 に対する溶媒効果, および温度依存性について検討を行なった。

II. 実 験

1. 試 料

p-メトキシトルエン (*p*-MeOTol) および, *p*-ブロモトルエン (*p*-BrTol) は, 東京化成規格一級品を molecular sieve 4A に通し乾燥させ, 減圧蒸留する操作を2回繰り返して精製した。*p*-ブロモエチルベンゼン (*p*-BrEtBz) は, Aldrich Chemical 社の特級をそのまま用いた。

2. 有機溶媒

測定溶媒、ベンゼンおよびジオキサンは市販の特級品を次のような方法で精製した。乾燥剤として、molecular sieve 4A を用い、溶媒を molecular sieve に通して精留するという操作を2回繰り返した。

3. 誘電率および密度の測定

試料溶液の誘電率の測定には、General Radio 社製、Capacitance Bridge GR 1620 型に三端子白金電極セル^{1d)}を組み合わせた装置を用いた。測定電極セルは熱媒にシリコンオイルを用いた恒温槽内に固定し、 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の温度制御を行なった。セル容量は、 $C_0 = 25.5650 \pm 0.0005 \text{ pF}$ (10 kHz, 温度 25.0°C) である。測定に用いた周波数は 10 kHz である。また、試料溶液の濃度は、重量分率 w で 0.01~0.03 である。

溶液の密度は、容量約 10 ml のメスフラスコ型毛細管比重計を用いて測定した。

誘電率、および密度の測定温度は $25\sim 55^\circ\text{C}$ の範囲である。

III. 結果および考察

Table 1 には溶媒ベンゼン ($25\sim 55^\circ\text{C}$)、およびジオキサン (25°C) の誘電率 ϵ_1 、および密度 ρ_1 の測定値を示した。これらの溶媒の ϵ_1 , ρ_1 の値を、前報^{1c)}の測定値と比較してみると、 ϵ_1 については $\Delta\epsilon = \pm 0.0001$, ρ_1 は $\Delta\rho = \pm 0.00003$ 内で一致している。しかし、同一溶媒でも精製時あるいは測定時が異なると ϵ_1 および ρ_1 の値に若干の差が出てくるようであるので、双極子モーメントの計算の際には、試料溶液の調製に使われた溶媒の ϵ_1 および ρ_1 を用いることにした。

Table 1. Dielectric constants and densities of benzene and dioxane.

Solvent	Temp. ($^\circ\text{C}$)	ϵ_1	ρ_1
Benzene	25	2.2742	0.87362
	30	2.2643	0.86828
	35	2.2544	0.86294
	40	2.2445	0.85760
	45	2.2346	0.85227
	50	2.2247	0.84693
	55	2.2148	0.84159
	25	2.2052	1.02814
Dioxane	25	2.2052	1.02814

なお、溶媒の精製は常に同一の方法で行ない、測定の直前に精留を行なうように留意した。また、温度は重大な影響をもつので、測定中、 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の恒温が維持されるように充分注意した。

Fig. 1~5 は試料溶液の誘電率 ϵ_{12} および密度 ρ_{12} をそれぞれ濃度 w に対してプロットしたものであるが、 ϵ_{12} vs. w , および ρ_{12} vs. w はいずれも、極めてよい直線関係を示している。各直線は測定値から最小自乗法により求めたものである。

試料の双極子モーメントは溶液の誘電率 ϵ_{12} および密度 ρ_{12} の測定値を用いて次の方法により求めた。

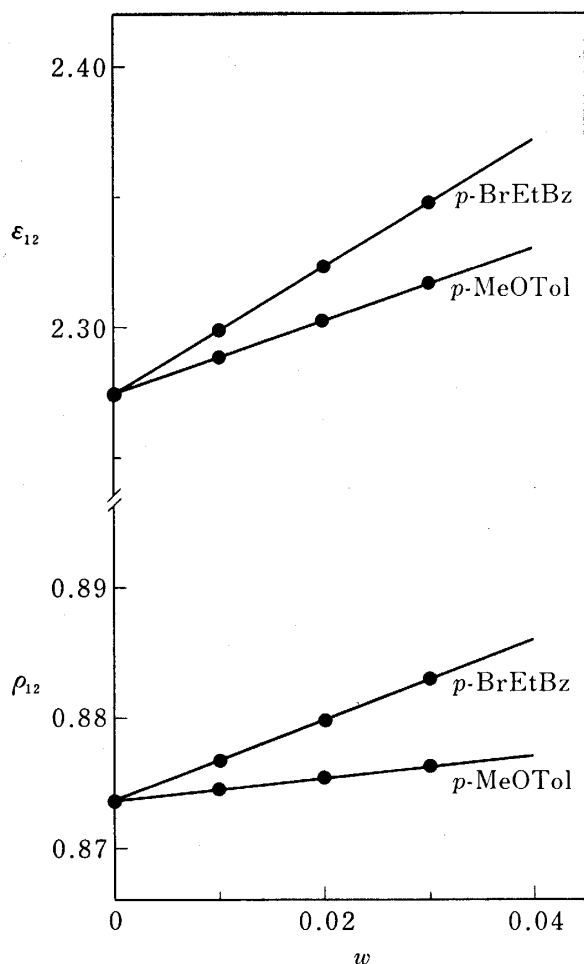


Fig. 1. Plots of ϵ_{12} versus w and ρ_{12} versus w for *p*-bromoethylbenzene and *p*-methoxytoluene in benzene solution at 25°C.

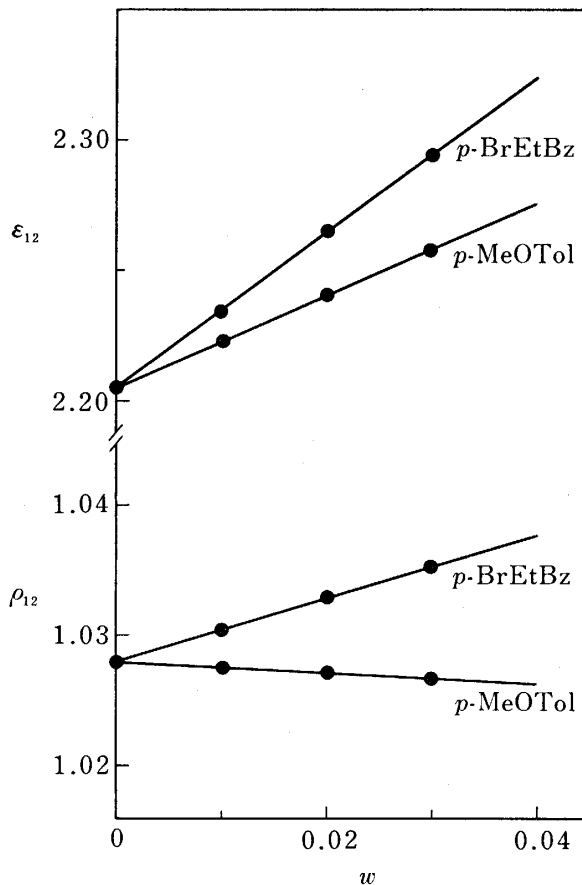


Fig. 2. Plots of ϵ_{12} versus w and ρ_{12} versus w for *p*-bromoethylbenzene and *p*-methoxytoluene in dioxane solution at 25°C.

$w \rightarrow 0$ における溶質の比分子極 p_2 は Halverstadt-Kumler によれば次式⁴⁾で表わされる。

$$p_2 = p_1 \left\{ 1 + \frac{3\alpha}{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)} - \frac{\beta}{\rho_1} \right\} \quad (1)$$

$$p_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1}, \quad \alpha = \frac{d(\epsilon_{12} - \epsilon_1)}{dw}, \quad \beta = \frac{d(\rho_{12} - \rho_1)}{dw}$$

分子分極を $P_2 = p_2 M$ (M は溶質の分子量) とすれば双極子モーメント μ_0 は次式により求めることができる⁵⁾。

$$\mu_0 = \left[\frac{9kT}{4\pi N} \{P_2 - [MR]_D\} \right]^{1/2}$$

$$= 0.01281 \{P_2 - [MR]_D T\}^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 k は Boltzmann 定数、 N は Avogadro 定数、 T は絶対温度である。 $[MR]_D$ は D 線に対する分子屈折であり、原子屈折の和として算出した。*p*-MeOTol, *p*-BrEtBz,

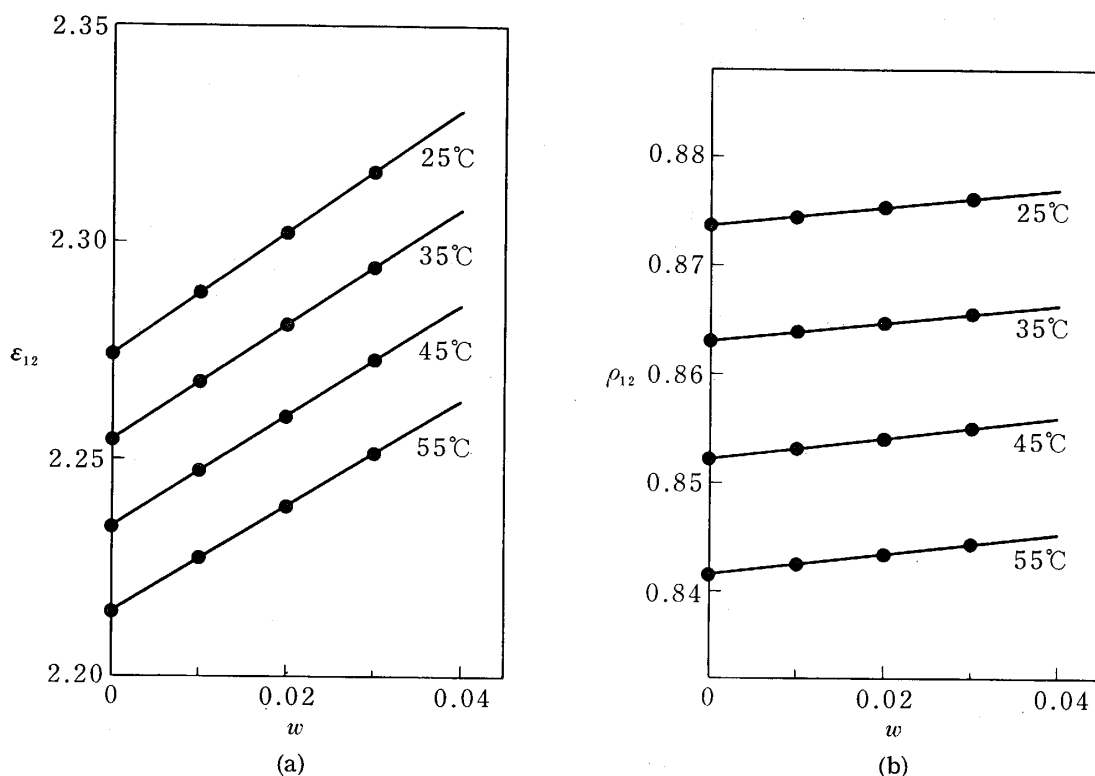


Fig. 3a. Plots of ϵ_{12} versus w for *p*-methoxytoluene in benzene solution at the temperatures indicated. w , weight fraction of solute; ϵ_{12} , dielectric constant of solution.

Fig. 3b. Plots of ρ_{12} versus w for *p*-methoxytoluene in benzene solution at the temperatures indicated. ρ_{12} , density of solution.

および *p*-BrTol に対する $[MR]_D$ の値はそれぞれ, 37.186 cc, 43.308 cc, 38.690 cc である。

Table 2 には, ベンゼンおよびジオキサン, それぞれの溶媒中 25°C で測定した *p*-MeOTol および *p*-BrEtBz の実験結果を示した。異なる溶媒中で求められた μ_0 の値を比較してみると, *p*-MeOTol および *p*-BrEtBz, いずれについても, ベンゼン溶液中で求めた μ_0 の値の方がジオキサン溶液中での測定値より約 2% 小さいという結果となった。本実験での μ_0 の測定精度は, 4 桁と考えているので, この差は測定誤差以上であり, μ_0 に対する溶媒効果が表われているものと思われる。

p-MeOTol, *p*-BrEtBz および *p*-BrTol のベンゼン溶液について, 25~55°C での測定結果を Table 3 に示した。また, Fig. 6 はこれらの μ_0 の測定値を温度 t (°C) の関数としてプロットしたものである。*p*-MeOTol, *p*-BrEtBz, および *p*-BrTol いずれの場合

Table 2. Results of the dipole moments at 25°C.

Sample	Solvent	α	β	p_2	P_2 (cc)	μ_0 (debye)
<i>p</i> -MeOTol	Benzene	1.3904	0.08740	0.56842	69.441	1.256 ₈
	Dioxane	1.7415	-0.05216	0.58025	70.886	1.284 ₅
<i>p</i> -BrEtBz	Benzene	2.4307	0.30579	0.67866	125.595	2.007 ₁
	Dioxane	2.9338	0.24461	0.69653	128.902	2.047 ₀

Table 3a. Temperature dependence of the dipole moment for *p*-methoxytoluene in benzene.

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2 (cc)	μ_0 (debye)
25	1.3904	0.08740	0.56842	69.441	1.256 ₈
30	1.3610	0.08800	0.56543	69.077	1.259 ₉
35	1.3317	0.08860	0.56236	68.701	1.262 ₈
40	1.3023	0.08920	0.55919	68.314	1.265 ₁
45	1.2730	0.08980	0.55594	67.917	1.267 ₀
50	1.2436	0.09043	0.55257	67.505	1.268 ₄
55	1.2143	0.09103	0.54912	67.084	1.269 ₂

Table 3b. Temperature dependence of the dipole moment for *p*-bromoethylbenzene in benzene.

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2 (cc)	μ_0 (debye)
25	2.4307	0.30579	0.67866	125.595	2.007 ₁
30	2.3800	0.30518	0.67363	124.665	2.012 ₄
35	2.3294	0.30453	0.66848	123.712	2.017 ₀
40	2.2787	0.30391	0.66317	122.729	2.020 ₈
45	2.2280	0.30330	0.65771	121.717	2.023 ₉
50	2.1773	0.30265	0.65210	120.680	2.026 ₂
55	2.1266	0.30203	0.64632	119.610	2.027 ₈

Table 3c. Temperature dependence of the dipole moment for *p*-bromotoluene in benzene.

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2 (cc)	μ_0 (debye)
25	2.4999	0.34127	0.67786	115.939	1.944 ₇
30	2.4474	0.33932	0.67305	115.115	1.950 ₄
35	2.3949	0.33738	0.66809	114.267	1.955 ₅
40	2.3423	0.33540	0.66300	113.397	1.959 ₉
45	2.2898	0.33349	0.65774	112.497	1.963 ₈
50	2.2373	0.33151	0.65234	111.574	1.966 ₅
55	2.1848	0.32956	0.64678	110.622	1.968 ₇

も μ_0 の値は温度の上昇と共にやや増大するが、変化は直線的ではなく高温になるにしたがい $d\mu_0/dt$ が小さくなる傾向がみられる。25°C および 55°C における μ_0 の値を比較すると、いずれの試料についても 55°C における μ_0 は 25°C での値より 1% 程度大きくなっている。低分子化合物の μ_0 の温度変化についての詳細な実験報告は数少ないが、これは μ_0 の測定精度があまり高くなかったことも一因であろうかと思われる。一例として、pinacolone (methyl tert-butyl ketone) の 15~55°C の範囲での測定結果の報告⁸⁾ をみると、得られた μ_0 の値は必ずしも一定ではないが、温度依存性について一定の傾向を見いだすことは困難であり、温度変化はないものと結論されている。我々の得た μ_0 の変化は非常に小さいが、温度と共に一定方向に大きくなっており、これは明らかに μ_0 の温度依存性を示しているものと考えられる。

μ_0 に対する溶媒効果および μ_0 の温度依存性についての実験結果を以上に述べたが、この結果について考察することにする。

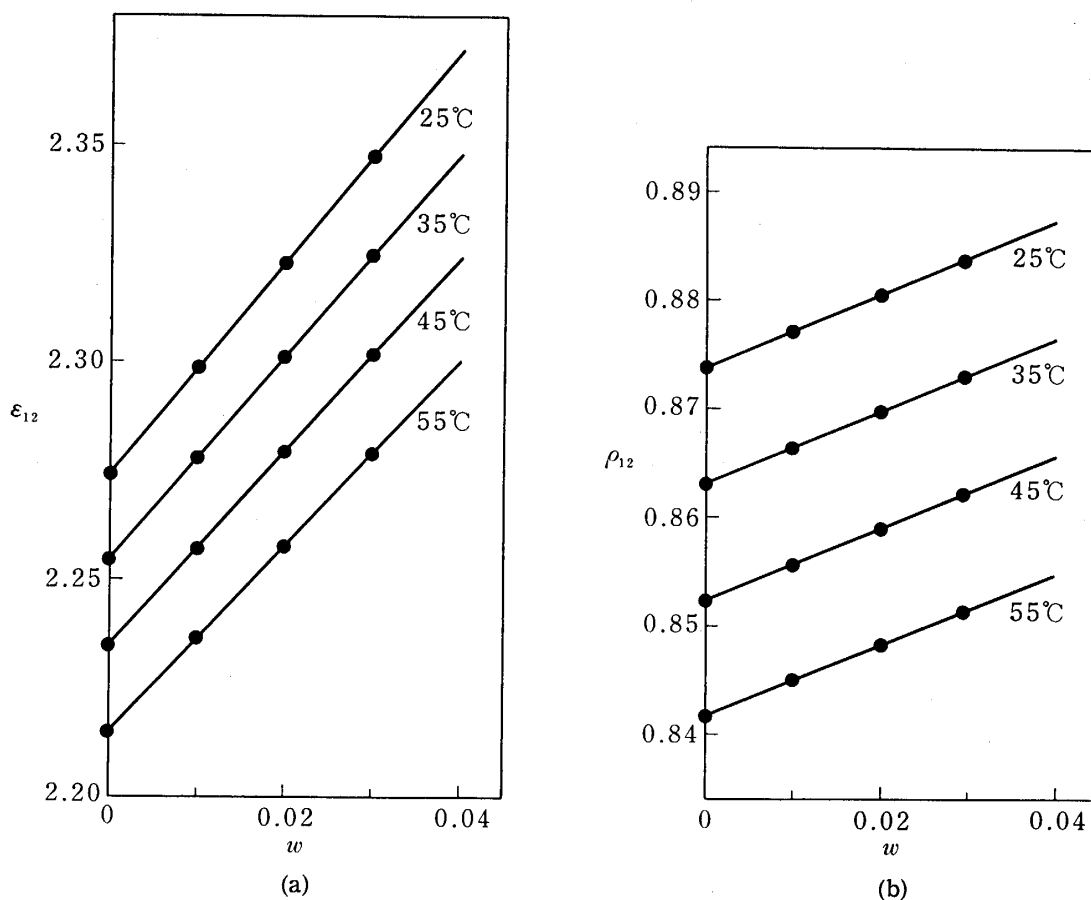


Fig. 4a. Plots of ϵ_{12} versus w for p -bromoethylbenzene in benzene solution at the temperatures indicated.

Fig. 4b. Plots of ρ_{12} versus w for p -bromoethylbenzene in benzene solution at the temperatures indicated.

溶液中で測定した双極子モーメント μ_0 の値に対しては溶媒効果のあることは、実験的に古くから指摘されてきた。無極性溶媒を用いて測定された溶質の比分極 p_2 の値を濃度 $w \rightarrow 0$ に外挿することにより、溶質分子間の相互作用は除かれるとしても、溶質分子と溶媒分子との相互作用は除去されない。溶液法で求めた μ_0 の値 (μ_{sol}) を気体法からの測定値 (μ_{gas}) と比較すると 10% 前後の差を示すことが、報告⁶⁾されている。溶媒効果に対する理論^{7,8)}および μ_{sol} と μ_{gas} の関係を示す経験式⁹⁾が Higashi や他の研究者によって提案された。溶媒効果は、溶質分子の双極子が周囲の隣接溶媒分子を分極することにより生ずると考えられるが、Higashi の理論によれば次式が導びかれる。

$$\frac{\mu_{\text{sol}}}{\mu_{\text{gas}}} = 1 + 3 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} A \quad (3)$$

ここで A は、溶質分子の形により決まる定数、形状因子である。分子を回転楕円体と考えたとき、双極子が長軸の方向にある場合には、形状因子 A は $0 > A \geq -1/3$ となる。回転楕円体の長軸と短軸の軸比が十分大きければ $A = -1/3$ であり、分子が球形であれば $A = 0$ となる。また、双極子が分子の短軸の方向にある場合には $0 < A \leq 2/3$ となる。

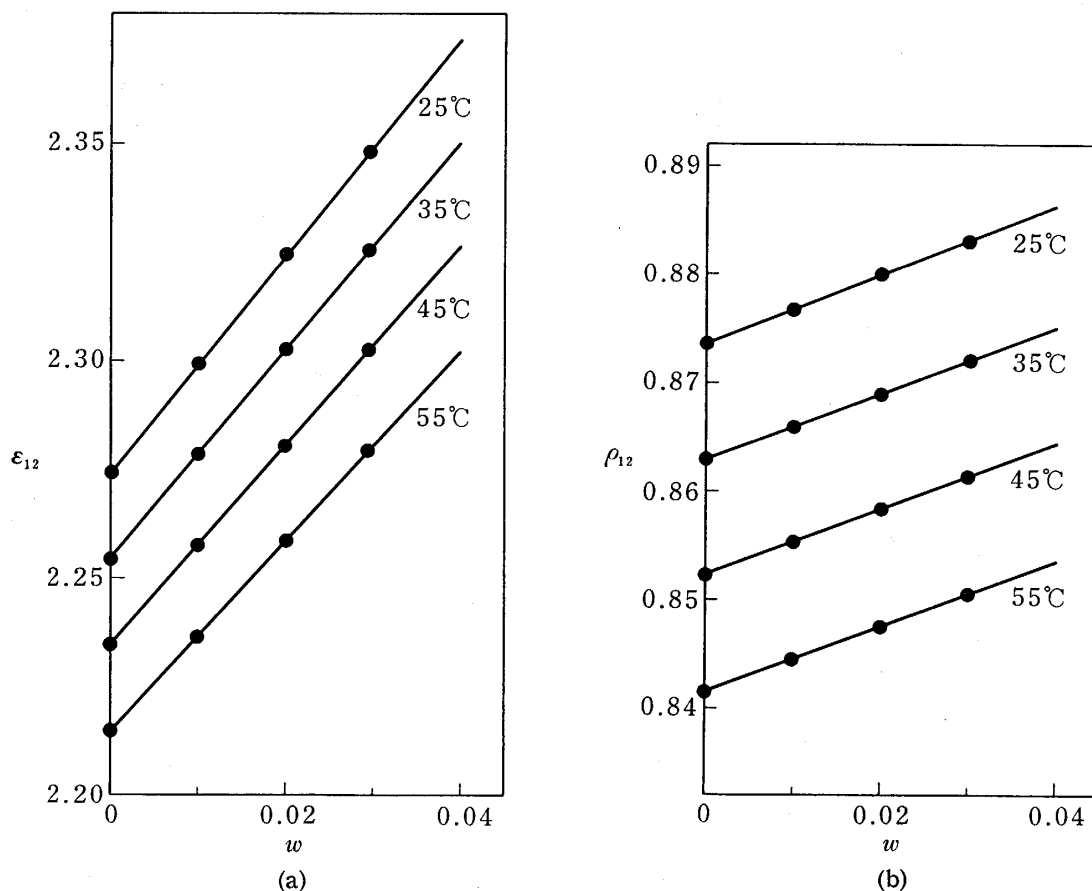


Fig. 5a. Plots of ϵ_{12} versus w for p -bromotoluene in benzene solution at the temperatures indicated.

Fig. 5b. Plots of ρ_{12} versus w for p -bromotoluene in benzene solution at the temperatures indicated.

本実験における p -MeOTol および p -BrEtBz では双極子は分子の長軸の方向にあるので、その形状因子は $0 > A \geq -1/3$ の範囲にあると考えられる。したがって $\mu_{\text{sol}} < \mu_{\text{gas}}$ であり、溶媒の誘電率 ϵ が大きくなる程、 μ_{sol} と μ_{gas} の差は大きくなることが (3) 式から予想される。ベンゼン、ジオキサン の 25°C での ϵ_1 の測定値は、それぞれ 2.2742, 2.2052 であり、 p -MeOTol, p -BrEtBz いずれの試料ともベンゼン溶液での μ_0 の測定値の方がジオキサン溶液での測定値より約 2% 小さくなっている。この結果は、(3) 式から予想される傾向と一致している。次に、2 種類の溶液中での μ_{sol} の測定値を用いて (3) 式の形状因子 A を求めてみると p -MeOTol および p -BrEtBz いずれについても $A \approx -0.4$ となった。この値は、Higashi の理論から導びかれる A の値と必ずしも一致しないが、 μ_0 に対する溶媒効果は (3) 式により定性的に説明できるようである。溶液中で μ_{sol} を求める場合には、無極性溶媒であっても溶媒による効果があれば、溶媒の ϵ の値に依存して、 μ_{sol} の値が変化すると云える。

μ_0 の温度変化について、1,2-ジクロロエタンのように分子内回転による回転異性体が考えられる場合には、双極子モーメントは温度依存性を示すことが知られている⁹⁾。 p -MeO-

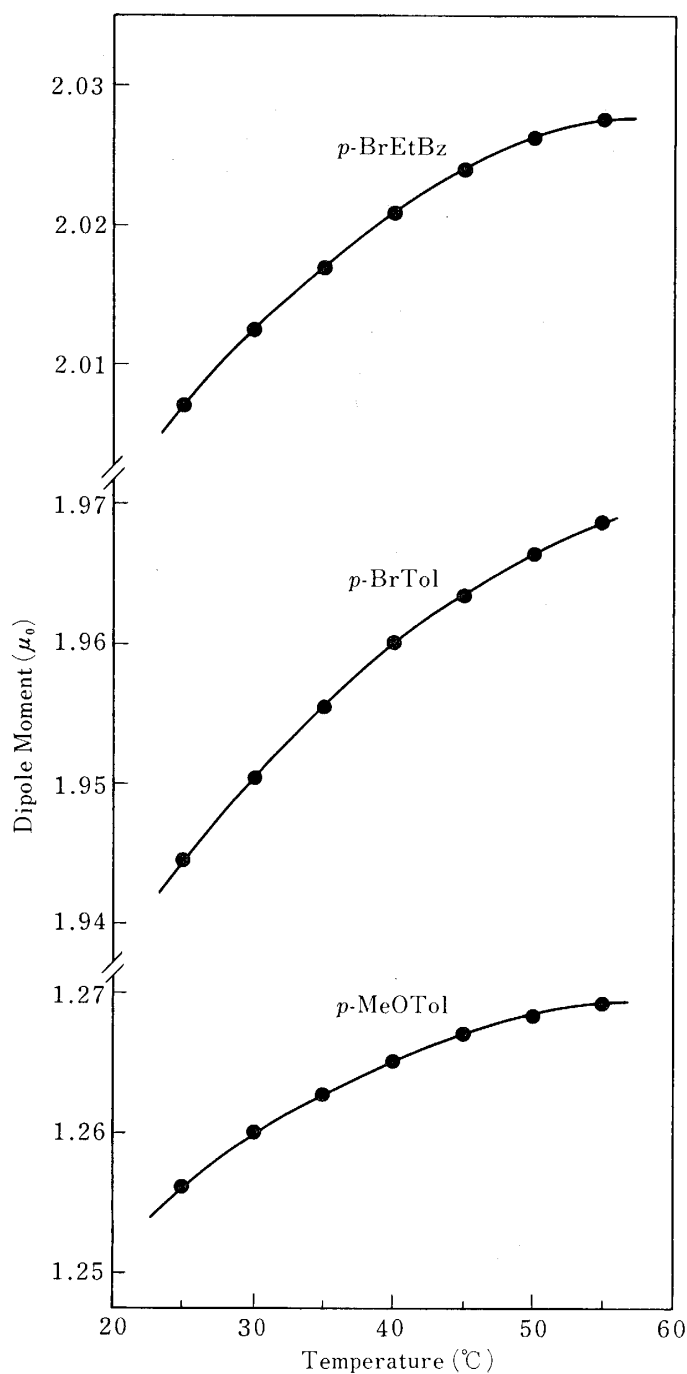


Fig. 6. Temperature dependence of the dipole moments for *p*-methoxytoluene, *p*-bromoethylbenzene and *p*-bromotoluene measured in benzene solution.

Tol, *p*-BrEtBz, *p*-BrTol について得られた μ_0 の温度変化は, その分子構造から考えて, 回転異性体によるものとは云えない。測定温度が変われば, ϵ_1 の値も変化するので, ϵ_1 の温度依存性が μ_0 に及ぼす影響について検討してみる。*p*-MeOTol, *p*-BrEtBz について求めた形状因子 A の値および, ベンゼンの ϵ_1 の測定値を用い, 式 (3) より, 25° と 55°C の μ_0 の比 $(\mu_0^{25}/\mu_0^{55})_{\text{calc.}}$ を求めてみると, 0.9813 (*p*-MeOTol), 0.9832 (*p*-BrEtBz) が

得られる。これらの値は、実験結果から求めた比 $(\mu_0^{25}/\mu_0^{55})_{\text{obs.}}$ の値 0.9900 (*p*-MeOTol), 0.9898 (*p*-BrEtBz) とかなりよく一致している。このことより、分子内に回転異性体を持たない分子でも、溶媒の誘電率の温度変化の影響を受けて、 μ_0 が温度と共にわずかであるが変化すると言えるようである。しかし、本実験で得られた温度変化が ϵ_1 の変化だけによるものかどうかは一概には云えない。 μ_0 の算出方法、特に $[MR]_D$ の評価は、さらに検討する必要がある問題と思われる。

以上の結果から、冒頭に述べたような高分子化合物の双極子モーメント比 $D_r = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ を求める場合には、高分子の $\langle \mu^2 \rangle$ の測定に用いた同一の溶媒中、同温度で測定した μ_0^2 の値を用いるべきであるということが結論される。

最後に、高分子の conformation を論ずる際に用いられる双極モーメント比 $D_r = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ の値をポリ-*p*-メトキシスチレン (PMeOSt) およびポリ-*p*-ブロモスチレン (PBrSt) について、今回測定した μ_0 の値を用いて求めてみた。

Table 4 には、PMeOSt および PBrSt のベンゼン、ジオキサン中での μ の測定値¹⁰⁾ に、本研究で測定した *p*-MeOTol および *p*-BrEtBz の μ_0 の値を用いて求めた D_r の値を示した。PMeOSt, PBrSt いずれの場合も、 μ は、ベンゼン溶液よりジオキサン溶液で大きな値が得られているが、 μ_0 の溶媒効果を考慮して、双極子モーメント比 D_r を求めると、ジオキサン溶液よりベンゼン溶液で大きな値となることが明らかになった。

Table 5 は、ベンゼン溶液中、25~55°C で測定した PMeOSt, PBrSt の μ の測定値¹⁰⁾ に、本研究で測定した μ_0 の値を用いて算出した D_r の値を示したものである。Fig. 7 は、

Table 4. The dipole moment ratio of poly(*p*-methoxystyrene) and poly(*p*-bromostyrene) at 25°C.

Sample	Solvent	μ^* (debye)	$\langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2 (\equiv D_r)$
PMeOSt	Benzene	1.219 ₃	0.9415
	Dioxane	1.234 ₉	0.9243
PBrSt	Benzene	1.371 ₁	0.4667
	Dioxane	1.389 ₁	0.4605

* The values cited from reference (1c).

Table 5a. Temperature dependence of the dipole moment ratio for poly(*p*-methoxystyrene).

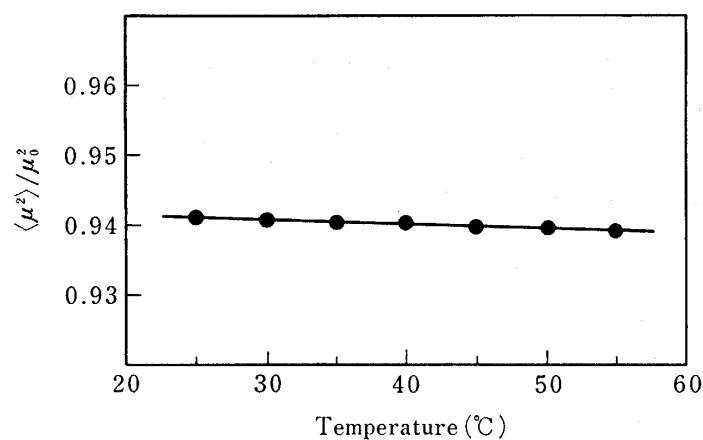
Temp. (°C)	μ^* (debye)	$\langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2 (\equiv D_r)$
25	1.219 ₃	0.9415
30	1.222 ₃	0.9411
35	1.224 ₃	0.9407
40	1.226 ₃	0.9404
45	1.228 ₃	0.9400
50	1.229 ₈	0.9397
55	1.230 ₂	0.9394

* The values cited from reference (1c).

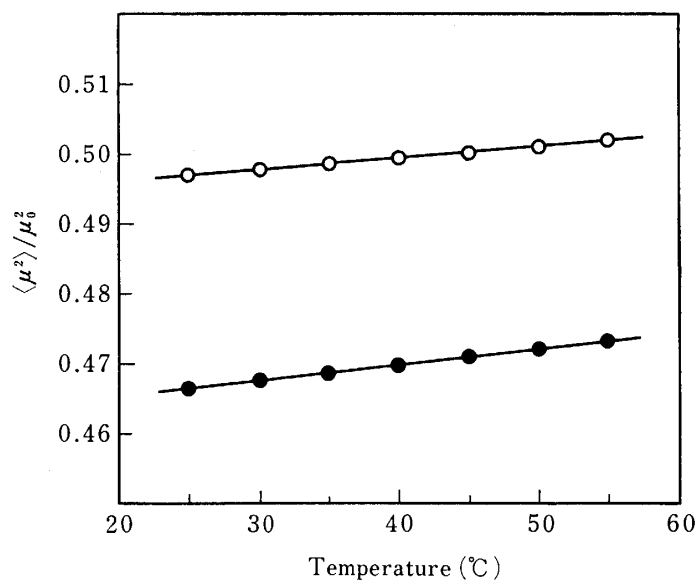
Table 5b. Temperature dependence of the dipole moment ratio for poly(*p*-bromostyrene).

Temp. (°C)	μ^* (debye)	$\langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2 (\equiv D_r)$
25	1.371 ₁	0.4667
30	1.376 ₂	0.4677
35	1.380 ₈	0.4687
40	1.385 ₁	0.4698
45	1.388 ₉	0.4709
50	1.392 ₂	0.4721
55	1.395 ₁	0.4734

* The values cited from reference (1c).



(a)



(b)

Fig. 7a. Temperature dependence of the dipole moment ratio for poly(*p*-methoxystyrene).

Fig. 7b. Temperature dependence of the dipole moment ratio for poly(*p*-bromostyrene). (○) The values obtained using μ_0 of *p*-BrTol; (●) The values, using μ_0 of *p*-BrEtBz.

これらの D_r と温度との関係をプロットしたものである。PMeOSt, PBrSt の μ は、いずれの場合も温度の上昇と共にやや増大しているが、 D_r の温度依存性をみると、PBrSt では温度と共にやや増大する傾向であるが、PMeOSt では逆に温度の上昇と共にわずかに減少する傾向を示すことが明らかになった。 D_r の温度変化はいずれも直線的である。Fig. 7b には、PBrSt に対し、*p*-BrTol の μ_0 の値を用いた場合の D_r も併せて示したが、 D_r の温度依存性の傾向は、*p*-BrEtBz の μ_0 の値を用いた場合と変りはない。

References

- 1) (a) N. Yamaguchi, M. Sato, E. Ogawa and M. Shima, *Polymer*, **22**, 1464 (1981).
(b) M. Shima, N. Yamaguchi, M. Sato and E. Ogawa, *Eur. Polym. J.*, **19**, 601 (1983).
(c) M. Shima, N. Yamaguchi, M. Sato and E. Ogawa, *Sci. Rept. Tokyo Woman's Christian Univ.*, **36**, 819 (1985).
(d) N. Yamaguchi, M. Sato and M. Shima, *Sci. Rept. Tokyo Woman's Christian Univ.*, **34**, 727 (1983).
- 2) R. M. Masegosa, I. Hernández-Fuentes, E. A. Ojalvo and E. Saiz, *Macromolecules*, **12**, 862 (1979).
- 3) J. A. Guest, K. Matsuo, W. H. Stockmayer and U. W. Suter, *Macromolecules*, **13**, 560 (1980).
- 4) I. F. Halverstadt and W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2988 (1942).
- 5) P. Debye and F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **19**, 589 (1951).
- 6) H. Müller, *Physik, Z.*, **34**, 659 (1933); **35**, 346 (1934).
- 7) (a) 東 健一, *理研報*, **14**, 146 (1935).
(b) K. Higashi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **28**, 284 (1936).
- 8) W. P. Conner, R. P. Clarke and C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1979 (1942).
- 9) S. Mizushima, Y. Morino and K. Higashi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **25**, 159 (1934).

Study on Dipole Moments of Macromolecules

III. Dipole Moments of *p*-Methoxytoluene, *p*-Bromoethylbenzene and *p*-Bromotoluene and Their Dependence on Temperature and Solvent

Mari SATO, Noriko YAMAGUCHI and Mikiko SHIMA

Synopsis

Dipole moments of *p*-methoxytoluene (*p*-MeOTol), *p*-bromoethylbenzene (*p*-BrEtBz) and *p*-bromotoluene (*p*-BrTol) were determined from dielectric constant and density measurements on their dilute benzene and dioxane solutions over the temperature range of 25~55°C.

The dipole moments, μ_0 , measured in benzene at 25°C were 1.257 D for *p*-MeOTol and 2.007 D for *p*-BrEtBz. Ca. 2% increase in μ_0 was observed for *p*-MeOTol and *p*-BrEtBz in dioxane where 1.285 D and 2.047 D were obtained respectively.

It was found that μ_0 is dependent on temperature; the values of μ_0 for *p*-MeOTol, *p*-BrEtBz and *p*-BrTol in benzene slightly increased as the temperature was raised.

Solvent and temperature dependences of μ_0 were interpreted on the basis of the Higashi's theory.

The dipole moment ratio, $\langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$, of poly(*p*-methoxystyrene) (PMeOSt) and poly(*p*-bromostyrene) (PBrSt) in dioxane at 25°C was evaluated using μ_0 values obtained for *p*-MeOTol and *p*-BrEtBz in dioxane, as 0.924 for PMeOSt and 0.461 for PBrSt.